

ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER

Patent number: JP4306666
Publication date: 1992-10-29
Inventor: YUSHINA HEIHACHI; SATO YUKIHIRO; KAMOSHITA YASUO; ODA HIROBUMI
Applicant: MITSUBISHI CHEM IND
Classification:
- international: G03G9/097; G03G9/113
- european:
Application number: JP19910071237 19910403
Priority number(s): JP19910071237 19910403

Abstract of JP4306666

PURPOSE: To stabilize frictional electrification, and to prevent variation in the electrification due to elapsed time by combining a toner including class-four ammonium salt, and a specified resin coating carrier together. **CONSTITUTION:** An electrophotographic developer is composed of a toner including a binder resin, a colorant, and class-four ammonium salt, and a carrier that has a resin coating layer in which at least silicone resin and a fluorine resin are included in a mixed form, on the surface. The binder resin for toner is selected from known ones, while carbon black, aniline black, or quinacrine magenta are used for example as the colorant. As the class-four ammonium salt, tetraethyl ammonium chloride $[(C_2H_5)_4N]Cl$, tetramethyl ammonium iodide $[(CH_3)_4N]I$, for example, are used, and as the silicone resin, a heated or room temperature hardening types are used, while as the fluorine resin, polyvinylidene fluoride or polytetra fluoroethylene are used.

.....
Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

特開平4-306666

(43) 公開日 平成4年(1992)10月29日

(51) Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/113 9/097		7144-2H 7144-2H 7144-2H	G 0 3 G 9/ 10 9/ 08 9/ 10	3 5 4 3 5 1 3 5 2
審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願平3-71237

(22) 出願日 平成3年(1991)4月3日

(71) 出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 油科 平八

神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化成
株式会社茅ヶ崎事業所内

(72) 発明者 佐藤 幸弘

神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化成
株式会社茅ヶ崎事業所内

(72) 発明者 鴨下 康夫

神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化成
株式会社茅ヶ崎事業所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 一 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真現像剤

(57) 【要約】

【目的】 安定した摩擦帯電性を有し、しかも長期にわたってその帯電性が変動しない耐久性に優れた現像剤を提供する。

【構成】 バインダー樹脂、着色剤および四級アンモニウム塩を含有してなるトナーと、芯材表面に少なくともシリコーン系樹脂とフッ素系樹脂とが混合された状態で含まれる樹脂被覆層を有するキャリアとからなることを特徴とする電子写真現像剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バインダー樹脂、着色剤および四級アンモニウム塩を含有してなるトナーと、少なくともシリコン系樹脂とフッ素系樹脂とが混合された状態で含まれる樹脂被覆層を表面に有するキャリアとからなることを特徴とする電子写真現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真用の現像剤に係るものであり、より詳しくは帯電安定性に優れしかも長期使用における耐久性が改良された電子写真現像剤に係るものである。

【0002】

【従来の技術】 従来電子写真法として米国特許第2297691号、特公昭42-23910号公報および特公昭43-24748号公報などに種々の方法が記載されているが、一般には光導電物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像し必要に応じて紙などに粉像を転写した後、加熱、加圧あるいは溶剤蒸気などにより定着するものである。また、近年、分光された光で露光して原稿の静電潜像を形成せしめ、これを各色のカラートナーで現像して色付きの複写画像を得、あるいは各色の複写画像を重ね合わせてフルカラーの画像を得るカラー複写の方法も実用化されている。

【0003】 トナーとしては、バインダー樹脂中に各種の着色剤（カーボンブラックなどの染顔料）や帯電制御剤を分散させたものを1～30 μ m程度に微粉砕した粒子が用いられており、このようなトナーはガラスビーズ、鉄粉またはファーなどのキャリア物質と混合され、現像剤として用いられる。帯電制御剤としては、正帯電性トナーの場合、カラートナーにも使用可能なため無色状の四級アンモニウム塩が多用される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながらこれらの四級アンモニウム塩を帯電制御剤として含有するトナーは、一般に摩擦帯電能力が小さいのみならず経時の帯電安定性にも問題があるため、鮮明なコピーを得ることが困難であった。従ってこれらのトナーにおいては、上記の問題点を改良しその帯電性を高めるため、従来より、表面を絶縁性の樹脂などで被覆したキャリアと組合せて使用されることが多い。しかし、樹脂被覆キャリアは長期にわたって使用した場合、被覆層の剥離や摩耗が発生しやすく、必ずしも機械的耐久性が充分ではない。そのため、使用中に現像剤の帯電性が変動してコピー品質に重大な悪影響を及ぼすなどの問題があった。

【0005】 本発明はかかる課題を解決すべくなされた

もので、その目的は、安定した摩擦帯電性を有し、しかも長期にわたってその帯電性が変動しない耐久性に優れた電子写真現像剤を提供することにある。

【0006】

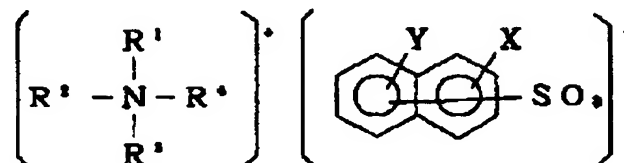
【課題を解決するための手段】 本発明者らはかかる目的を達成すべく鋭意検討した結果、四級アンモニウム塩を含むトナーと特定の樹脂被覆キャリアとを組み合わせることにより、上記目的を満足し得ることを見出し本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、バインダー樹脂、着色剤および四級アンモニウム塩を含有してなるトナーと、少なくともシリコン系樹脂とフッ素系樹脂とが混合された状態で含まれる樹脂被覆層を表面に有するキャリアとからなることを特徴とする電子写真現像剤に存する。

【0007】 以下、本発明を詳細に説明する。トナー用バインダー樹脂としては、公知のものを含む広い範囲から選択することができる。具体的には、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体およびスチレン-ブタジエン共重合体などのスチレン系樹脂をはじめ、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、クマロン樹脂、塩素化パラフィン、キシレン樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン並びにポリプロピレンなどが例示できるが、本発明で使用するのに特に好ましい樹脂としてはスチレン系樹脂、ポリエステル樹脂およびエポキシ樹脂などを挙げることができる。また、上記樹脂は単独で使用するに限らず、二種以上併用することもできる。

【0008】 着色剤としては、特に制限はないが、たとえばカーボンブラック、アニリンブラック、キナクリドンマゼンタ、ローダミンB、ブリリアントカーミン6B、フタロシアニンブルー、ピクトリアブルー、インダンスレンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーン、ベンジジンイエロー、ハンザイエロー、キノリンイエローなどが挙げられる。これらの使用量としては、バインダー樹脂100重量部に対し0.1～30重量部が好ましく、特に0.5～10重量部が望ましい。なお、二種以上の着色剤を併用する場合も前記の範囲が良好である。

【0009】 一方、四級アンモニウム塩としては、たとえば、塩化テトラエチルアンモニウム〔C₄H₁₀N〕Cl、ヨウ化テトラメチルアンモニウム〔(CH₃)₄N〕I、ヨウ化フェニルトリメチルアンモニウム〔C₆H₅N(CH₃)₃〕Iなどの公知の各種のものが使用できるが、下記的一般式(1)に示す構造のものが特に好適に使用される。

【化1】

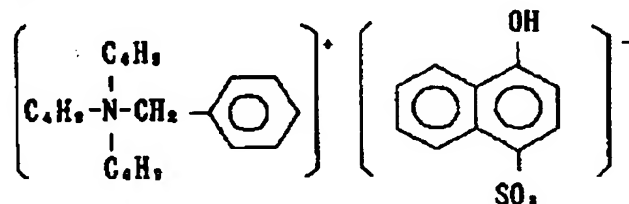
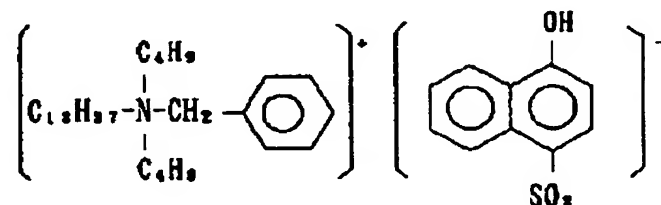
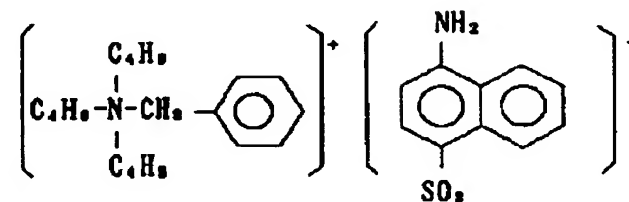
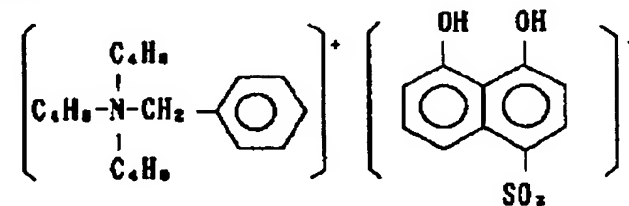
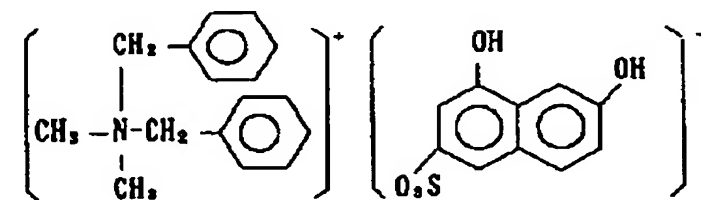
一般式(1)

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ炭素数1～8のアルキル基またはベンジル基を表し、 R^3 および R^4 はそれぞれ炭素数1～18のアルキル基を表し、 X は水酸基またはアミノ基を表し、 Y は水素原子または水酸基を表

す。)

【0010】前記一般式(1)で表される化合物の好ましい具体例としては、たとえば、

【化2】

化合物例A化合物例B化合物例C化合物例D化合物例E

などが挙げられる。

【0011】これらの四級アンモニウム塩の使用量としては、バインダー樹脂100重量部に対して10重量部以下が好ましく、特に0.5～5重量部が望ましい。本発明のトナーには、さらに必要に応じて定着特性改良のためのワックス類や流動性向上のためのシリカ、チタニア、アルミナなどの微粒子等を加えてもよい。また、現像機構上または画像を向上せしめる目的のため、磁性微粉体をトナー中に含有させることができる。該磁性粉体としては、フェライト、マグネタイトなど強磁性を示

す元素を含む合金あるいは化合物を挙げることができ、該磁性体は平均粒径0.05～1μmの微粉末の形で樹脂中に30～70重量%の量を分散させて用いることができる。

【0012】本発明のトナーの一般的製造法としては、次のように行われる。①樹脂、着色剤、四級アンモニウム塩などをヘンシェルミキサーなどで均一に分散する。②分散物をニーダー、エクストルーダー、ロールミルなどで熔融混練する。③混練物をハンマーミル、カッターミルなどで粗粉碎した後、ジェットミル、I式ミルなど

で微粉碎する。④微粉碎物を分散式分級機、ジグザグ分級機などで分級する。⑤場合により、分級物中にシリカなどをヘンシェルミキサーなどで分散する。

【0013】本発明の電子写真現像剤においては、以上述べたトナーとシリコン系樹脂およびフッ素系の樹脂の混合物を主成分とする樹脂被覆層を有するキャリアとが混合して使用される。キャリアの芯材としては、平均粒径10~200 μ mの鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉など従来この種の芯材料として用いられているものであれば何でもよく、現像方式に従って適宜選択できる。

【0014】本発明において被覆キャリアを形成するためのシリコン樹脂は、市販の加熱型あるいは常温硬化型などのものが使用でき、具体例を挙げると、たとえばKR271、KR282、KR311、KR255、KR155などのストレートシリコン樹脂、SA4、KR-206などのアルキッド樹脂変性シリコン樹脂、ES1001N、ES1004などのエポキシ樹脂変性シリコン樹脂、KR305などのウレタン樹脂変性シリコン樹脂、KR9706などのアクリル樹脂変性シリコン樹脂、KR5203などのポリエステル樹脂変性シリコン樹脂〔以上、いずれも信越化学(株)製〕などを単独でもしくは適宜ブレンドして使用することができる。

【0015】一方、フッ素系樹脂として、具体的にはポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ素化シリコン樹脂、フッ素化エポキシ樹脂、フッ素化アルキルアクリレート重合体、フッ素化アルキルメタクリレート重合体などが挙げられる。これらは単独もしくは併用して使用できる。

【0016】キャリアの樹脂被覆層におけるシリコン系樹脂とフッ素系樹脂との混合割合は、場合に応じて広い範囲から選択して良いが一般には、重量比で95:5~20:80であるのが好ましく、特に90:10~5*

*0:50であるのがより好ましい。なお本発明においては、以上のシリコン系樹脂およびフッ素系樹脂以外に、芯材との接着性を高めるためなどの目的で他の樹脂をさらにブレンドしてもよい。この種の樹脂としては、たとえばアクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、アセタール樹脂、石油系樹脂、ポリカーボネート、塩化ビニル、酢酸ビニルなどが挙げられる。ただし、これらの樹脂の含有量が増加して相対的にシリコン系樹脂およびフッ素系樹脂の比率が低下すると、場合によっては連続使用時の帯電安定性や機械的強度などの面で耐久性が悪化するなどの弊害が起こるので、これらはキャリア被覆層の全樹脂成分中の50wt%以下、好ましくは30wt%以下とするのがよい。

【0017】なお、以下の樹脂成分を有する被覆成分の中に、その他の添加剤を含んでもよい。たとえば抵抗調節のためのカーボンブラック、酸化スズなどの導電剤、耐久性向上のためのシリカ、アルミナ、マグネタイトなどの無機酸化物、帯電性改良のためのニグロシン、含金属染料などの帯電制御物質などが挙げられる。本発明における樹脂被覆のキャリアの製法として、例えば、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂および必要に応じて添加される物質を含む被覆用の材料を適当な溶媒に溶解あるいは分散し、この被覆液を浸漬法、フローコーター法、スプレードライヤー法などにより、キャリアに被覆し、乾燥し、篩分して通過分を被覆キャリアとして得る方法が挙げられる。

【0018】樹脂被覆層の膜厚は、0.05~3 μ m程度が好ましい。本発明の現像剤における被覆キャリアとトナーとの混合重量比は100:1~10が適当である。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例について述べるが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの例に限定されるものではない。実施例中、「部」は「重量部」である。

【0020】

(トナーAの作製)

スチレン/n-ブチルアクリレート共重合体 100部

(モノマー重量比80:20)

カーボンブラック 7部

(三菱カーボンブラック#40、三菱化成社製)

四級アンモニウム塩 2部

(化合物例A)

ポリプロピレンワックス 2部

(ビスコール550P、三洋化成社製)

【0021】以上の材料を予備混合の後、ニーダーで熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。得られた微粉末を分級して、コールターカウンター法によ

る体積平均粒径9.5 μ mの粒子を得た。さらにこのトナーに対し、微粒子シリカ(アエロジルR972、日本アエロジル社製)0.2wt%をミキサーで外添した。これをトナーAとする。

【0022】

(トナーBの作製)

ポリエステル樹脂	100部
(ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物とフマル酸との重縮合物)	
キナクリドン顔料	5部
(C. I. Pigment Red 122)	
四級アンモニウム塩	3部

(化合物例C) 以上の材料をトナーAの作製法と全く同様に行い、体積平均粒径 $12.0\mu\text{m}$ の粒子を得た。以下、同様にR972を0.2%外添して、トナーBとし*

(トナーCの作製)

ポリエステル樹脂	100部
(ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物とフマル酸との重縮合物)	
銅フタロシアニン顔料	6部
(C. I. Pigment Blue 15)	
四級アンモニウム塩	2部

(化合物例D) 以上の材料をトナーAの作製法と全く同様に行い、体積平均粒径 $11.5\mu\text{m}$ の粒子を得た。以下、同様にR972を0.2%外添して、トナーCとし*

シリコーン樹脂	8部
(KR311、信越化学社製)	
ポリフッ化ビニリデン	1部
エポキシ樹脂	1部
メチルエチルケトン	200部

フローコーターに芯材料として体積平均粒径約 $80\mu\text{m}$ のフェライトキャリア(DFC-150、同和鉄粉社製)を5kg入れて流動させながら、上記被覆液を80℃の加熱下に散布し、塗布を行った塗布物をコーターより取り出し恒温槽に入れ、150℃で2時間加熱し被覆★

シリコーン樹脂	6部
(ES1001N、信越化学社製)	
フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体(組成比80:20)	4部
アセトン	200部

フローコーターに芯材料としてDFC-150を5kg入れて流動させながら、上記被覆液を80℃の加熱下に散布し、塗布を行った塗布物をコーターより取り出し恒温槽に入れ、180℃で2時間加熱し被覆膜の硬化を行★

シリコーン樹脂	7部
(KS255、信越化学社製)	
ポリフッ化ビニリデン	1部
ポリメチルメタクリレート	2部
メチルエチルケトン	200部

フローコーターに芯材料としてDFC-150を5kg入れて流動させながら、上記被覆液を80℃の加熱下に散布し、塗布を行った塗布物をコーターより取り出し恒温槽に入れ、180℃で2時間加熱し被覆膜の硬化を行★

シリコーン樹脂	10部
---------	-----

(KS-311、信越化学社製)

メチルエチルケトン

フローコーターに芯材料としてDFC-150を5kg入れて流動させながら、上記被覆液を80℃の加熱下に散布し、塗布を行った塗布物をコーターより取り出し恒温槽に入れ、180℃で2時間加熱し被覆膜の硬化を行*

ポリフッ化ビニリデン

エポキシ樹脂

メチルエチルケトン

フローコーターに芯材料としてDFC-150を5kg入れて流動させながら、上記被覆液を80℃の加熱下に散布し、塗布を行った塗布物をコーターより取り出し恒温槽に入れ、150℃で1時間乾燥して、被覆を完了させた。被覆層の被覆層の被覆膜厚は約0.3μmであった。

【0029】(現像剤の作製) 上記のトナーA~CとキャリアA~Eとを組み合わせる現像剤とした。現像剤の作製方法としては、トナー3部とキャリア97部とをV型混合機で混合した。

(現像剤の評価) これらの現像剤の評価は以下のように行った。

【0030】①帯電安定性

各々の現像剤をポリビンに入れた後ボールミルにて攪拌する。所定時間毎に現像剤をサンプリングし、ブローオフ帯電量(Q/M)の変化を調べ、帯電安定性を確認した。

②耐久性(連続実写テスト)

有機光導電体を感光体とする市販の複写機を用い、作製した現像剤について最高5万枚の連続実写を行い耐久性を確認した。なお、補給用のトナーはそれぞれ現像剤を作製するのに使用したトナーを用いた。

【0031】評価は画像濃度、カブリの推移を中心とした画質の変化を総合的に見て耐久性を判定した。表1に

200部

*わせて、被覆を完了させた。被覆層の被覆膜厚は約0.3μmであった。

【0028】(比較用、樹脂被覆キャリアEの作製) 下記処方により樹脂被覆層の被覆液を調製した。

5部

5部

200部

10 本発明のトナー、キャリアの組合せおよびその評価結果を一覧表として示す。表1の結果によれば、本発明のトナー、キャリアの組合せになる電子写真現像剤は攪拌による帯電量の変化がきわめて小さく、帯電安定性が良好である。また、連続実写テストにおいても良好な画質を長期にわたって保持しうるということがわかる。一方、比較例によればシリコン系樹脂単独の被覆層を有するキャリアを使用した場合、得られる現像剤の帯電量が低いため実写特性が悪く、フッ素系樹脂単独の場合では帯電量の変動が大きく、実写でも不都合が見られる。

【0032】

【発明の効果】 本発明によって得られる効果は以下の通りである。本発明の電子写真現像剤の使用により、

(1) 安定した高帯電量の現像剤が得られるので、各種の現像方式に応じた幅広い適用が可能となる。

(2) 経時変化や高温高湿などの環境変化に対して影響を受けない高画質のコピーが得られる。

(3) 長期にわたり連続使用した際も、初期の特性を維持し、トナーの凝集や帯電特性の変化を起こさない。

以上のように、本発明によれば容易に安定な帯電性を有する電子写真現像剤が得られるので、本発明は工業的にきわめて有用である。

【表1】

表1. 画像素子の評価結果

	No.	キャリア	トナー	ボールミル攪拌時間によるQ/M変化 (帯電安定性の確認)					運転実写結果 (耐久性の確認)
				①攪拌開始前の Q/M ($\mu\text{C/g}$)	②攪拌30分後の Q/M ($\mu\text{C/g}$)	③攪拌60分後の Q/M ($\mu\text{C/g}$)	④攪拌120分後の Q/M ($\mu\text{C/g}$)	変化率(%) (④-①)/① $\times 100$	
実 例	1	A	A	18.1	18.5	18.4	18.5	1.7	5万枚まで問題なし
	2		B	18.3	18.6	18.6	18.1	8.9	"
	3		C	11.1	11.0	11.1	11.7	5.4	"
	4	B	A	20.8	21.6	22.1	22.7	9.1	"
	5		B	15.4	16.3	16.1	16.4	6.5	"
	6		C	18.9	18.8	18.1	18.1	8.6	"
	7	C	A	18.4	17.2	17.6	17.6	7.3	"
	8		B	12.5	12.5	12.8	13.0	4.0	"
	9		C	11.6	11.9	11.7	11.9	2.8	"
比 較 例	1	D	A	4.5	4.3	4.0	3.8	-18.8	初期からカブリが激しい
	2		B	3.2	2.9	2.9	2.5	-21.9	初期からカブリが激しい
	3		C	3.0	3.1	2.6	2.5	-18.7	初期からカブリが激しい
	4	E	A	25.1	28.4	30.9	33.9	35.1	約5千枚で画像濃度が低下
	5		B	17.6	18.6	21.2	24.0	36.4	約5千枚で画像濃度が低下
	6		C	16.2	18.2	21.0	23.8	48.8	約3千枚で画像濃度が低下

フロントページの続き

(72)発明者 尾田 博文

神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化成

株式会社茅ヶ崎事業所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.